[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813124.X

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280296C

[22] 申请日 2002.5.13 [21] 申请号 02813124.X
[30] 优先权
[32] 2001.6.29 [33] US [31] 09/895,720
[86] 国际申请 PCT/US2002/015194 2002.5.13
[87] 国际公布 WO2003/002577 英 2003.1.9
[85] 进入国家阶段日期 2003.12.29
[71] 专利权人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
[72] 发明人 M·W·巴克尔 H·M·班克
J·M·戈恩德隆 W·C·梅基
C·E·斯金纳 A·K·托马尔
H·岳
审查员 雷 琴

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

含硫有机硅化合物的制备方法

[57] 摘要

公开一种基于相转移催化技术生产下式的含硫有机硅化合物的方法：$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$，其中 R 独立地为 1 至 12 个碳原子的一价烃；Alk 为 1 至 18 个碳原子的二价烃；m 为 0 至 2 的整数，n 为 1 至 10 的数。所述方法包括(A)使碱金属氢氧化物、式 M_2S_n 或 MHS 的硫化物(其中 H 为氢，M 为铵或碱金属，n 如前面所定义)和硫在水中反应生成多硫化物混合物，(B)使所述多硫化物混合物与式 $(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$(其中 X 为 Cl、Br 或 I，m 与上面相同)的硅烷化合物在相转移催化剂存在下反应。该方法基于相转移催化技术提供含硫有机硅化合物，产生稳定性、纯度和外观更好的成品组合物。该方法还减少或消除作为副产物的硫化氢。

1．一种下式的有机硅化合物的生产方法：

$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$

其中 R 独立地为 1 至 12 个碳原子的一价烃；Alk 为 1 至 18 个碳原子的二价烃；m 为 0 至 2 的整数，n 为 1 至 10 的数；

包括：

(A) 使碱金属氢氧化物、式 M_2S_n 或 MHS 的硫化物，

其中 H 为氢，M 为铵或碱金属，n 如前面所定义，

和硫在水中反应生成多硫化物混合物，

(B) 使所述多硫化物混合物与下式的硅烷化合物：

$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$

其中 X 为 Cl、Br 或 I，Alk、R 和 m 与上面相同，

在相转移催化剂和含缓冲剂的水相存在下反应，

其中所述缓冲剂是碱金属的磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐或硼酸盐。

2．权利要求 1 的有机硅化合物的生产方法，其中所述缓冲剂选自 Na_3PO_4、Na_2HPO_4、NaH_2PO_4、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、K_2CO_3 或 NaB_4O_7。

含硫有机硅化合物的制备方法

本发明涉及通过相转移催化技术生产含硫有机硅化合物的方法。该方法涉及先使碱金属氢氧化物与硫化物和硫在水中反应生成多硫化物混合物。然后使所述多硫化物混合物与硅烷化合物在相转移催化剂存在下反应。

含硫有机硅化合物适合在各种工业应用中作为活性偶联剂。特别地，含硫有机硅化合物已成为基于含二氧化硅的硫化橡胶生产轮胎中的主要成分。含硫有机硅化合物改善含二氧化硅的硫化橡胶的物性，产生耐磨性、滚动阻力和湿滑性能改善的汽车轮胎。含硫有机硅化合物可直接加入含二氧化硅的硫化橡胶中，也可在加入到硫化橡胶组合物之前用于对二氧化硅进行预处理。

现有技术中描述了许多种用于制备含硫有机硅化合物的方法。例如，US 5399739(French 等)描述了一种含硫有机硅烷的制备方法，包括使碱金属醇化物与硫化氢反应生成碱金属氢硫化物，其然后与碱金属反应得到碱金属硫化物。再使所得碱金属硫化物与硫反应得到碱金属多硫化物，其最后与式 $X-R^2-Si(R^1)_3$(其中 X 为氯或溴)的硅烷化合物反应产生含硫有机硅烷。

US 5466848、5596116 和 5489701 描述了多硫化硅烷的制备方法。US5466848 专利的方法是基于先通过硫化氢与乙氧化钠反应生产硫化钠，然后使硫化钠与硫反应生成四硫化物，其再与氯丙基三乙氧基硅烷反应生成 3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫。US5596116 专利教导一种在不使用硫化氢的情况下制备多硫化物的方法，使金属醇盐在醇中与元素硫反应，或使钠金属与元素硫和醇反应，再与卤烃基烷氧基硅烷如氯丙基三乙氧基硅烷反应。US5489701 专利要求保护一种多硫化硅烷的制备方法，包括使硫化氢气体与活性金属醇盐溶液接触，然后使所述反应产物与卤烃基烷氧基硅烷如氯丙基三乙氧基硅烷反

应。

US 5892085 描述一种高纯度有机硅二硫烷的制备方法。US 5 859 275 描述一种双(甲硅烷基有机基)多硫烷的生产方法。US5892085 和 US5859275 专利都描述了涉及卤烷氧基硅烷与多硫化物直接反应的无水技术。

US 6066752 教导一种含硫有机硅化合物的生产方法，包括在没有溶剂的情况下或在非质子溶剂存在下使硫、碱金属和卤烷氧基硅烷反应。

最近，US 6140524 描述一种有一定分布的式 $(RO)_3SiC_3H_6S_nC_3H_6Si(RO)_3$ 的短链多硫化硅烷混合物的制备方法，其中 n 在 $2.2 \leq n \leq 2.8$ 的范围内。US6140524 方法是使金属多硫化物(典型地为 Na_2S_n)与式 $(RO)_3SiC_3H_6X$ 的卤丙基三烷氧基硅烷(其中 X 为卤素)在醇类溶剂中反应。

现有技术中还教导了基于采用相转移催化技术的含硫有机硅烷的制备方法。相转移催化技术克服了与上述现有含硫有机硅化合物生产方法有关的许多实际问题。这些问题很多与使用溶剂有关。特别地，使用乙醇可能是有问题的，因为其闪点低。此外，在工业规模上很难获得和保持许多上述现有技术方法中所需无水条件。

例如 US 5405985、5663396、5468893 和 5583245 中教导了用于生产含硫有机硅化合物的相转移催化技术。虽然这些专利教导了利用相转移催化作用制备含硫有机硅化合物的新方法，但在工业规模采用相转移技术仍存在许多实际问题。例如，在含硫有机硅烷的制备中需要控制相转移催化剂的反应性以提供可在工业规模上运行的有效且安全的反应。此外，还需要改善最终产品的稳定性、外观和纯度。特别地，现有技术的相转移催化法产生含有大量未反应的含硫物质的成品组合物。随着时间的推移，这些未反应的硫物质可能在储存产品中沉淀，导致产品的硫化物分布改变。

在相转移催化技术中用碱金属或铵的氢硫化物作原料时，改进产品质量的需要尤为重要。这些反应中，副反应中产生危险而且有味的

硫化氢。即使产品组合物含有微量的硫化氢也妨碍其在大规模工业过程中应用。

因而，本发明的目的之一是提供一种基于相转移催化技术生产含硫有机硅化合物的改进的方法。

本发明另一目的是提供一种基于相转移催化技术生产含硫有机硅化合物的方法，其产生稳定性、纯度和外观更好的成品组合物。

本发明再另一目的是提供一种用硫化物基于相转移技术生产含硫有机硅化合物的方法，其减少或消除作为副产物的硫化氢。

本发明再另一目的是提供一种基于相转移技术生产含硫有机硅化合物的方法，其使用比传统的现有技术方法更便宜的原料而且使未反应的副产物减少。

本发明提供一种通过相转移催化技术生产含硫有机硅化合物的方法。本发明改进的特征在于使碱金属氢氧化物与硫化物和硫在水中反应生成多硫化物混合物，然后使之与硅烷化合物在相转移催化剂存在下反应。

本发明涉及一种下式的有机硅化合物的生产方法:

$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$

其中 R 独立地为 1 至 12 个碳原子的一价烃; Alk 为 1 至 18 个碳原子的二价烃; m 为 0 至 2 的整数, n 为 1 至 10 的数;

包括:

(A) 使碱金属氢氧化物、式 M_2S_n 或 MHS 的硫化物,

其中 H 为氢, M 为铵或碱金属, n 如前面所定义,

和硫在水中反应生成多硫化物混合物,

(B) 使所述多硫化物混合物与下式的硅烷化合物:

$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$

其中 X 为 Cl、Br 或 I, m 与上面相同,

在相转移催化剂存在下反应。

可按本发明制备的含硫有机硅化合物的例子描述在 US 5405985、5663396、5468893 和 5583245 中，将这些专利引入本文供参考．可按

本发明制备的优选的含硫有机硅化合物是 3,3'-双(三烷氧基甲硅烷基丙基)多硫。最优选的化合物是 3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫和 3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫。

本发明的第一步涉及使碱金属氢氧化物、硫化物和硫在水中反应生成多硫化物混合物。

可用于本发明的碱金属氢氧化物是第 I 族碱金属的氢氧化物，如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、和氢氧化铯。优选的金属氢氧化物是氢氧化钠。

本发明方法的反应步骤(A)中使用式 M_2S_n 或 MHS 的硫化物，其中 M 代表碱金属或铵基，H 代表氢。典型的碱金属包括锂、钾、钠、铷或铯。优选 M 为钠。MHS 化合物的例子包括 NaHS、KHS、和 NH_4HS。所述硫化物为 MHS 化合物时，NaHS 是优选的。NaHS 化合物的具体实例包括来自 PPG of Pittsburgh, PA 的 NaHS 片(含 71.5-74.5% NaHS)和 NaHS 液体(含 45-60% NaHS)。M_2S_n 化合物的具体实例包括 Na_2S、K_2S、Cs_2S、$(NH_4)_2S$、Na_2S_2、Na_2S_3、Na_2S_4、Na_2S_6、K_2S_2、K_2S_3、K_2S_4、K_2S_6、和 $(NH_4)_2S_2$。优选所述硫化物为 Na_2S。特别优选的硫化物是来自 PPG of Pittsburgh, PA 的硫化钠片(含 60-63%Na_2S)。

本发明第一步中所用硫是元素硫。类型和形式无关紧要，可包括常用的那些。适用的硫原料的例子是来自 Aldrich, Milwaukee WI. 的 100 目的精制硫粉。

本发明方法中碱金属氢氧化物、碱金属氢硫化物和硫的用量可改变。优选 S/HS^- 之摩尔比在 0.1 至 10 的范围内。S/HS^- 化合物之摩尔比可用于影响成品的组成，即式 $(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$ 中 n 的平均值。想要所得产物式 $(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$ 中 n 的平均值为 4 时，S/HS^- 化合物之摩尔比的优选范围为 2.7 至 3.2。想要所得产物式 $(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$ 中 n 的平均值为 2 时，S/HS^- 化合物之摩尔比的优选范围为 0.8 至 1.2。

本发明方法的步骤(A)中碱金属氢氧化物的加入量基于硫化物用量的摩尔比可为 0.1 至 10。优选碱金属氢氧化物与硫化物之摩尔比为

0.8 至 1.2、最优选 0.95 至 1.05。

本发明步骤(A)中水的用量可以改变。一般地，加入足量的水以防止步骤(A)的反应中形成的二碱金属硫化物沉淀。还可在水中加入非必需成分以增强反应。例如，可加入氯化钠或其它盐。

反应步骤(A)涉及使碱金属氢氧化物、碱金属氢硫化物、硫和水一起在反应容器内混合。反应步骤(A)可在各种温度下进行，但一般在20-100℃的范围内。优选所述反应在 50-90℃范围内的温度下进行。一般地，所述第一步可在各种压力下进行，但优选所述第一步反应在常压下进行。所述第一步反应所需时间无关紧要，但一般在 5 至 30 分钟的范围内。

本发明方法的第二步涉及使所述多硫化物混合物与下式的硅烷化合物反应:

$$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$$

R 可独立地为含 1 至 12 个碳原子的任何烃基。因此，R 的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、环己基、或苯基。优选 R 为甲基或乙基。式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$中，m 为整数，可有 0 至 2 的值。优选 m 等于 0。Alk 是含 1 至 18 个碳的二价烃基。Alk 可以是例如亚乙基、亚丙基、亚丁基或异亚丁基。优选 Alk 含 2 至 4 个碳，最优选 Alk 为亚丙基。X 为选自氯、溴或碘的卤原子。优选 X 为氯。可用于本发明的硅烷化合物的例子包括氯丙基三乙氧基硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷、氯乙基三乙氧基硅烷、氯丁基三乙氧基硅烷、氯异丁基甲基二乙氧基硅烷、氯异丁基甲基二甲氧基硅烷、氯丙基二甲基乙氧基硅烷。优选本发明的硅烷化合物是氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)。

可使所述硅烷化合物$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$直接与上述多硫化物混合物反应，也可使硅烷化合物分散在有机溶剂中形成有机相。有机溶剂的典型实例包括甲苯、二甲苯、苯、庚烷、辛烷、癸烷、和氯苯等。使用有机溶剂时，优选的有机溶剂是甲苯。

进行本发明步骤(B)的反应时，优选使硅烷化合物直接与上述多硫化物混合物反应。

本发明方法中所述硅烷化合物$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$的用量可改变。适用范围的例子包括 1/10 至 10/1，基于所用碱金属氢硫化物的摩尔量想要所得产物式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$中 n 的平均值为 4 时，一般使用摩尔量超过碱金属氢硫化物 2.0 至 2.10 的硅烷化合物$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$，最优选在 2.01 至 2.06 的范围内。想要所得产物式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$中 n 的平均值为 2 时，使用摩尔量超过碱金属氢硫化物 1.8 至 2.1 的硅烷化合物$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$，最优选在 1.9 至 2.0 的范围内。

本发明中可用的相转移催化剂是季鎓阳离子。用作相转移催化剂的季鎓阳离子的优选实例描述在 US 5405985 中，其引入本文供参考。优选所述季鎓阳离子是溴化四丁铵或氯化四丁铵。最优选的季鎓盐是溴化四丁铵。特别优选的季鎓盐是来自 Aldrich Chemical of Milwaukee, WI 的溴化四丁铵(99%)。

本发明方法中相转移催化剂的用量可以改变。优选相转移催化剂的用量为 0.1 至 10%重量、最优选 0.5 至 2%重量，基于硅烷化合物的用量。

所述相转移催化剂可在任何时候加入反应中。优选在步骤(B)之前将相转移催化剂加入多硫化物混合物中，与硅烷化合物反应。

进行本发明步骤(B)时，优选将硅烷化合物以保持恒定的反应温度的速度加入多硫化物混合物中。本发明步骤(B)的反应可在各种温度下进行，但一般在 40-100℃的范围内。优选所述反应在 65-95℃范围内的温度下进行。一般地，所述第二步骤可在各种压力下进行，但优选所述第二步反应在常压下进行。所述第二步反应所需时间无关紧要，但一般在 5 分钟至 6 小时的范围内。

本发明的反应步骤还可在含有缓冲剂的水相存在下进行。所述缓冲剂可以是单一化合物如碱金属磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、或硼酸盐、或其组合。缓冲剂的例子包括：Na_3PO_4、Na_2HPO_4、NaH_2PO_4、Na_2CO_3、$NaHCO_3$和NaB_4O_7。优选所述缓冲剂选自Na_3PO_4、Na_2CO_3或K_2CO_3。

水相中缓冲剂的加入量可以改变，但一般加入摩尔量等于或大于M_2S_n或 MHS 的摩尔数的缓冲剂。尽管不限于任何理论，但本发明人相信在用相转移催化剂制备含硫有机硅化合物的过程中在水相中加入缓冲剂有助于控制反应介质的 pH，从而影响产物的生成和减少副反应如硫化氢的产生。因此，本发明一实施方案提供通过控制 pH 在上述反应中生产的含硫有机硅化合物。可通过添加缓冲剂(如上所述)或以使反应过程中 pH 保持在 7 至 14 的范围内的速度和浓度添加任何酸性或碱性化合物来控制本发明反应中所用水相的 pH。本发明人还发现 pH 可能影响产品的组成，即产物式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$中 n 的值。想要所得产物式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$中 n 的平均值为 2 时，优选的 pH 范围是 8 至 10。想要所得产物式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-S_n-Alk-SiR_m(OR)_{3-m}$中 n 的平均值为 4 时，优选的 pH 范围是 11 至 14。

本发明一优选实施方案中，使碱金属氢氧化物、硫化物、相转移催化剂、水和硫一起混合生成多硫化物混合物。然后使所述多硫化物混合物与硅烷化合物$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$(如上所述)反应。此反应可在各种温度下进行，但一般在 40-100℃的范围内。优选所述反应在 65-95℃范围内的温度下进行。一般地，所述第一步骤可在各种压力下进行，但优选所述第一步反应在常压下进行。所述第一步反应所需时间无关紧要，但一般在 5 至 30 分钟的范围内。然后使所述中间反应产物与硅烷化合物$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$反应。

产生所述水相或多硫化物混合物所用水量可以改变，但优选基于所述方法中式$(RO)_{3-m}R_mSi-Alk-X$ 的硅烷化合物的用量。水可直接或间接加入，因为其它原料中可能已经存在少量水。对于本发明而言，优选计算存在水的总量，即考虑直接或间接加入的所有水。优选产生所述水相或中间反应产物所用水的总量为所用硅烷化合物的 1 至 100%重量、更优选在 2.5 至 70%重量的范围内。最优选用于所述中间反应产物的水基于硅烷化合物的用量在 20 至 40%重量的范围内。

反应结束时，产生包含有机相、水相和可能沉淀的固体物质的产

品混合物，其可包括反应过程中生成的盐如 NaCl、Na_2HPO_4 或 $NaHCO_3$。所述有机相包含有机硅烷化合物。

本发明还包括增强从产品混合物中分离所述有机硅烷化合物的工艺步骤。此分离可以是直接由组分(A)、(B)和非必需的(C)(如上所述)的反应产生的有机相与水相的相分离。或者如果反应过程中生成沉淀的盐，则在所述相分离之前可先通过过滤或滗析法分离所述盐。优选在分离之前向所述产品混合物中加水或稀酸性溶液。加水或稀酸性溶液可在相分离过程通过使一些或全部沉淀盐溶解来提高产品质量。在此步骤期间加入的水或稀酸性溶液的量可在基于硅烷化合物用量的10至 50%重量的范围内改变，优选水或稀酸性溶液的加入量基于硅烷化合物的用量为 20 至 40%重量，最优选 25 至 35%重量。使用稀酸性溶液时，它可以是当量浓度(N)为 0.000001 至 5、优选 0.01 至 1 的任何常用酸例如 HCl、HNO_3、或 H_2SO_4 等。也可将氯硅烷加入水中制备所述稀酸性溶液。可用于产生稀酸性溶液的氯硅烷的例子包括三氯硅烷、三氯甲基硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基氯硅烷、三甲基氯硅烷。优选用 0.5 至 10%重量的氯硅烷制备所述稀酸性溶液，最优选 1 至 5%重量。用氯硅烷产生稀酸性溶液时，所述氯硅烷优选为三甲基氯硅烷。

在所述产品混合物中加水或稀酸性溶液之后，通过有机相与水相的相分离从产品混合物中分离所述有机硅化合物。可使包含有机硅化合物的有机相再经干燥步骤。所述干燥步骤的例子之一可以是在真空下处理所述有机相以除去存在的任何挥发性有机物以及可能存在的任何残留水。此干燥步骤可涉及例如在 5 至 35mmHg(0.67 至 4.65kPa)的减压下将所述有机相加热至 20 至 160℃的温度，优选所述条件是在 5 至 25mmHg(0.67 至 3.33kPa)下 90 至 120℃。所述有机相的干燥步骤也可涉及用薄膜汽提器除去有机相内的挥发性有机物和残留水分。用于有机相干燥步骤的再另一技术可以是使包含有机硅化合物的有机相与干燥剂材料接触。所述干燥剂材料可以是本领域已知的除去有机相内痕量水的任何固体材料。这些包括已知的离子型吸湿材料如硫酸钠和硫酸镁等、或硅酸盐基材料如沸石、二氧化硅、和硅铝酸盐等。优选

的干燥剂材料是硫酸钠或硫酸镁，最优选硫酸钠。

根据本发明可使干燥的有机相经附加步骤以进一步改善有机硅化合物的最终纯度和外观。可使包含有机硅化合物的有机相冷却至15℃以下的温度。此冷却步骤导致未反应的硫和含硫化合物沉淀。优选使包含有机硅化合物的有机相冷却至-20至30℃范围内的温度，最优选冷却至-15至15℃范围内的温度。然后可从包含有机硅化合物的有机相中分离出(例如通过过滤)沉淀的未反应的硫和含硫化合物。本发明人已发现除去未反应的硫和含硫化合物减少或消除硫和未反应的含硫化合物随着时间的流逝进一步沉淀。从而，通过生产不随时间改变或不使产品组合物包含固体沉淀物的组合物提高所述有机硅化合物的长期储存稳定性。

提供以下实施例说明本发明。这些实施例不是要限制本文中权利要求的范围。

实施例

各种含硫有机硅化合物的分布通过高压液相色谱法(HPLC)分析。用于HPLC分析的典型操作条件如下：使8-9滴反应试样稀释在8.5g环己烷中，然后通过0.2μm PTFE膜(例如Whatman®的PURADISC™ 25TF)过滤至小瓶中，将10μl滤液试样通过自动取样器注入HPLC系统(例如Hewlett-Packard 1050)。用96%乙腈和4%四氢呋喃(体积/体积)的混合物作流动相使试样在Lichrosorp RP18柱(例如Alltech Assoc.，Inc；250mm ×4.6mm，10μm)上分馏。用254nm作为适当的激发波长通过UV-吸收检测器检查这些馏分。通过以下所列用链中每个硫原子和元素硫反映增色度的特定的、经验确定的响应因子*(RF)划分各峰面积平均每种单一硫化物的不同UV-灵敏度。

HPLC响应因子。

S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	$S_{元素}$
1.0	3.52	6.39	9.78	13.04	17.39	20.87	26.08	31.30	37.26

*如 H.D. Luginsland, "Reactivity of the Sulfur Functions of the Disulfane Silane TESPD and the Tetrasulfane Silane TESPT"; Rubber Division, American Chemical Society; Chicago, IL, April 13-16, 1999 所报告。

实施例 1

在 75℃下在配有机械搅拌器、一块挡板、滴液漏斗和内置温度计的 1L 反应器中装入 114.02g 氢硫化钠水溶液(0.24%Na_2S、45.77%NaHS)、51.00g 水和 77.24g 氢氧化钠水溶液(48.20%NaOH)。然后分批加入 89.88g 硫,将混合物剧烈搅拌直至所有固体都溶解。然后,加入 14.40g 25%催化剂水溶液(3.60g 溴化四丁铵在 10.80g 水中)。然后,迅速加入 463.50g 氯丙基三乙氧基硅烷以保持反应温度低于 85℃。放热量减少后,在 80℃下搅拌该混合物,通过气相色谱法定量分析跟踪反应进程直至 3.5 小时后氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)达到稳定水平。使反应混合物冷却至 50℃,然后小心地加入 131.10g 水直至生成的氯化钠沉淀完全溶解。停止搅拌,除去 446.30g 水相。然后,在 250ml/min 的空气吹扫下在 30 分钟内在真空条件 25mmHg(3.33kPa)和 50℃下从有机相中蒸出 6.18g 乙醇和剩余的水。使剩余的溶液冷却至 15℃,排出(485.43g 原料)并在布氏漏斗中通过滤纸(例如 Whatman® 1)和助滤剂(例如 ManCel Assoc., Inc.的 Celite® 545)过滤。为除去剩余的水滴,加入 5.00g 硫酸镁。将所述有机相过滤,得到 468.68g 淡琥珀色透明液体(收率: 94.1%, 基于硫化物)。HPLC 分析显示平均硫等级为 3.81。

实施例 2

在 77℃下在配有机械搅拌器、一块挡板、滴液漏斗和内置温度计的 1L 反应器中装入 114.02g 氢硫化钠水溶液(0.24%Na_2S、45.77%NaHS)、51.0g 水和 69.52g 氢氧化钠水溶液(48.20%NaOH)。然后分批加入 89.88g 硫,将混合物剧烈搅拌直至所有固体都溶解。然后,加入 14.40g 25%催化剂水溶液(3.60g 溴化四丁铵在 10.80g 水中)。然后,迅速加入 463.50g 氯丙基三乙氧基硅烷以保持反应温度低于 85℃。

放热量减少后，在80℃下搅拌该混合物，通过气相色谱法定量分析跟踪反应进程直至3.5小时后氯丙基三乙氧基硅烷达到稳定水平。使反应混合物冷却至50℃，然后小心地加入127.46g水直至生成的氯化钠沉淀完全溶解。停止搅拌，除去400.16g水相。然后，在250ml/min的空气吹扫下在30分钟内在真空条件25mmHg(3.33kPa)和50℃下从有机相中蒸出5.83g乙醇和剩余的水。使剩余的溶液冷却至15℃，排出(509.01g原料)并在布氏漏斗中通过滤纸(例如Whatman® 1)和助滤剂(例如ManCel Assoc., Inc.的Celite® 545)过滤。为除去剩余的水滴，加入6.69g硫酸镁。将所述有机相过滤，得到486.37g淡琥珀色透明液体(收率：97.6%，基于硫化物)。HPLC分析显示平均硫等级为3.83。

实施例3

在76℃下在配有机械搅拌器、一块挡板、滴液漏斗和内置温度计的1L反应器中装入114.02g氢硫化钠水溶液(0.24%Na_2S、45.77%NaHS)、51.00g水和84.96g氢氧化钠水溶液(48.20%NaOH)。然后分批加入89.88g硫，将混合物剧烈搅拌直至所有固体都溶解。然后，加入14.4g 25%催化剂水溶液(3.6g溴化四丁铵在10.8g水中)。然后，迅速加入463.50g氯丙基三乙氧基硅烷以保持反应温度低于85℃。放热量减少后，在80℃下搅拌该混合物，通过气相色谱法定量分析跟踪反应进程直至3.5小时后氯丙基三乙氧基硅烷达到稳定水平。使反应混合物冷却至50℃，然后小心地加入131.22g水直至生成的氯化钠沉淀完全溶解。停止搅拌，除去419.48g水相。然后，在250ml/min的空气吹扫下在30分钟内在真空条件32mmHg(4.5kPa)和50℃下从有机相中蒸出9.06g乙醇和剩余的水。使剩余的溶液冷却至15℃，排出(495.49g原料)并在布氏漏斗中通过滤纸(例如Whatman® 1)和助滤剂(例如ManCel Assoc., Inc.的Celite® 545)过滤。为除去剩余的水滴，加入3.10g硫酸镁。将所述有机相过滤，得到469.86g淡琥珀色透明液体(收率：94.8%，基于硫化物)。HPLC分析显示平均硫等级为3.74。

实施例 4

在 78℃下在配有机械搅拌器、一块挡板、滴液漏斗和内置温度计的 1L 反应器中装入 114.02g 氢硫化钠水溶液(0.24%Na_2S、45.77%NaHS)、51.00g 水和 77.24g 氢氧化钠水溶液(48.20%NaOH)。然后分批加入 86.88g 硫,将混合物剧烈搅拌直至所有固体都溶解。然后,加入 14.40g 25%催化剂水溶液(3.60g 溴化四丁铵在 10.80g 水中)。然后,迅速加入 459.00g 氯丙基三乙氧基硅烷以保持反应温度低于 85℃。放热量减少后,在 80℃下搅拌该混合物,通过气相色谱法定量分析跟踪反应进程直至 3.5 小时后氯丙基三乙氧基硅烷达到稳定水平。使反应混合物冷却至 50℃,然后小心地加入 131.10g 水直至生成的氯化钠沉淀完全溶解。停止搅拌,除去 418.97g 水相。然后,在 250ml/min 的空气吹扫下在 30 分钟内在真空条件 34mmHg(3.34kPa)和 50℃下从有机相中蒸出 6.57g 乙醇和剩余的水。使剩余的溶液冷却至 15℃,排出(492.44g 原料)并在布氏漏斗中通过滤纸(例如 Whatman® 1)和助滤剂(例如 ManCel Assoc., Inc.的 Celite® 545)过滤。为除去剩余的水滴,加入 5.00g 硫酸镁。将所述有机相过滤,得到 472.91g 淡琥珀色透明液体(收率: 91.7%,基于硫化物)。HPLC 分析显示平均硫等级为 3.75。

实施例 5

在反应器中装入 50.0g(0.589mol) NaHS 片、56.6g(1.767mol)硫和 75.62g 水,在室温下混合。然后迅速加入 25.12g(0.628mol)NaOH 颗粒(NaOH/NaHS 之比=1.0, S/NaHS 之比=3.0)以防止生成 H_2S,在混合下加热至 70℃。硫完全溶解时该溶液在 30 分钟内变成黄红色透明溶液。加 NaOH 后未观察到气体逸出。将相转移催化剂 25.0wt%溴化四丁铵(TBAB)溶液(4.54g, 0.014mol)加至所述硫化物水相中,混合 15 分钟。表面生成暗红黑色沉淀。然后缓慢加入 302.5g(1.256mol)氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES),反应 2 小时。使反应混合物冷却至 50℃,使副产物 NaCl 盐溶于去离子水。然后使混合物相分离。将有机相(产品)过滤,通过气相色谱(GC)和高压液相色谱(HPLC)技术分析。HPLC

分析显示平均硫等级为 4.08。

反应初期获得稳定的硫化物分布。未生成巯基硅烷，产品冷却和长期储存时未观察到固体硫沉淀。

实施例 6

在反应器中装入 100g(0.8316mol) NaHS 溶液，加热至 50℃。然后缓慢加入 66.5g(0.8316mol) 50wt%NaOH 溶液(NaOH/NaHS 之比=1.0, S/NaHS 之比=3.0)，混合。生成 Na_2S 的固态晶体，分散在水相中。在 83℃下加入 79.3g(2.495mol)硫，混合 15 分钟。随着 Na_2S_x 的生成，大部分沉淀溶解。然后在 70℃下加入 4.0g(0.013mol) TBAB，然后加入 CPTES(402.0g, 1.672mol)。加 CPTES 期间未观察到放热，但加 CPTES 后 7 分钟观察到 20℃的放热(70 至 90℃)。反应持续 210 分钟，然后在 30℃下使 NaCl 盐溶于 177.4g 水。相分离后收集到 433.4g 有机相(产品)和 379.4g 水相。HPLC 分析显示平均硫等级为 3.86。

GC 数据显示所述反应在 2 小时内完成，CPTES 含量低于 1.0wt%。由于使用氢氧化钠，保持 pH 大于 12，该方法中任何反应阶段都未生成硫醇化合物。HPLC 数据显示随着反应的进行硫化物分布无显著变化；因而在氢氧化钠存在下水相中形成稳定的硫化物分布。

实施例 7

该实验中 NaOH/NaHS 之摩尔比改成 3.0。在反应器中装入 37.7g(0.942mol) NaOH 颗粒，以 200rpm 搅拌使之溶于 75.6g 水。因放热导致温度升至 40℃。然后在混合的同时缓慢加入 25.0g(0.314mol Na) NaHS 片(含 61.7%NaHS 和 6.07%Na_2S, PPG)和 70.5g(2.19mol, S/HS^-之比=7.0)硫。迅速生成暗橙红色溶液并放出少量气体。在 68℃下向多硫化物水相中加入 TBAB 催化剂(4.5g, 0.014mol)，混合 10 分钟。缓慢加入氯丙基三乙氧基硅烷(302.5g, 1.2562mol CPTES)，在 80-85℃下反应 1.5 小时。加 CPTES 期间观察到 17℃的放热。使反应混合物冷却至 50℃，使盐溶于水。相分离时，得到 252.8g 水相和 309.1g 琥珀色有机相。通过 HPLC 分析所述有机相的硫分布，平均硫等级为 3.93。HPLC 结果显示硫化物分布与实施例 6 相同，但 GC 显示有～15wt%

未反应的 CPTES。过夜后产品中还沉淀出黄色的硫。

实施例 8

该实施例中提供基于等摩尔量的 NaOH 和 NaHS 和三倍摩尔量的硫的另一实验。首先，在室温下将 50.0g(0.6281mol) NaHS 片、25.12g(0.6281mol) NaOH 颗粒和 60.42g(1.8844mol)硫装入 1L 反应器中。然后在不断混合下缓慢加入 75.62g 水。将反应混合物加热至 68℃，然后加入 4.53g 25wt%溶液形式的 TBAB 催化剂。向水相中缓慢地加入 CPTES 317.61g(1.32mol)以控制放热，在 80-85℃下反应 2 小时。反应结束后在 45℃下使副产物 NaCl 盐溶解。相分离后，收集 316.93g 产品，并通过 GC 和 HPLC 分析。计算的硫等级为 3.89。GC 显示有 6.0wt%未反应的 CPTES，因为反应中使用过量的 CPTES。该产品是淡黄橙色透明的。

实施例 9(对比例)

在不使用氢氧化钠的情况下用硫化钠作原料制备 3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫。在室温下将 81.0g(0.623mol)来自 PPG 的 60wt%活性片状 Na_2S、59.92g(1.187mol)硫和 75.0g 去离子水装入 1L 反应器中。以 300rpm 混合的同时将混合物加热至 68℃。15 分钟后所有固体都溶解在溶液中。然后加入 2.4g(0.0074mol) 25wt%溶液形式的 TBAB，混合 10 分钟。然后，缓慢加入 300.0g(1.246mol) CPTES，反应 120 分钟。GC 结果显示未反应的 CPTES 少于 0.5wt%。在 50℃下使盐溶解，相分离有机相，收集 274.8g 暗红橙色产品。通过 HPLC 分析产品，计算出硫等级为 3.83。该方法所得产品颜色更暗而且在冷却时固体沉淀。